

⑫ 特 許 公 報 (B 2)

昭 63-24041

⑬ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公告 昭和63年(1988)5月19日

B 22 F 1/00

Z-7511-4K

発明の数 1 (全 6頁)

⑮ 発明の名称 表面を第2相で被覆した焼結部品の製造法

⑯ 特 願 昭58-233715

⑰ 公 開 昭60-128201

⑱ 出 願 昭58(1983)12月13日

⑲ 昭60(1985)7月9日

⑳ 発 明 者 武 谷 良 明 千葉県松戸市松飛台119-6
㉑ 発 明 者 大 沢 真 人 茨城県新治郡桜村下広岡670-24
㉒ 発 明 者 小 沢 茂 千葉県松戸市常盤平3-28-3
㉓ 出 願 人 日立粉末冶金株式会社 千葉県松戸市登台520番地
㉔ 代 理 人 増 淵 邦 彦
㉕ 審 査 官 岡 田 和 加 子

1

2

⑳ 特許請求の範囲

1 焼結機械部品の製造に当たり、マトリックスを構成する原料粉に、第2相を形成する原料を、 $2a \leq r$ の大きさの筒状粉の形で添加することを特徴とする、部材の表面を第2相で被覆した焼結部品の製造法。但し r は原料粉の平均半径、 $2a$ は筒状粉の平均粒径である。

2 部材のマトリックスが鉄系合金、第2相が銅系合金あるいは不銹鋼で、第2相を形成する筒状粉の添加量が40～50%である、第1項に記載の防錆性または耐蝕性が高い焼結部品の製造法。

3 部材のマトリックスが鉄系合金、第2相が銅系合金で、第2相を形成する筒状粉の添加量が1～17%である、第1項に記載の表面の色調を変化させた焼結部品の製造法。

4 第2相が部材のマトリックスよりも撓動性の良い材料で、第2相を形成する筒状粉の添加量が第2相で焼結体表面を巨視的に完全被覆する下限値の0.3～3倍、部材の用途が含油軸受である、第1項に記載の焼結部品の製造法。

5 部材のマトリックスが鉄系合金、第2相が銅系合金で、第2相を形成する筒状粉の添加量が5～50%、部材の用途が含油軸受である、第1項または第4項に記載の焼結部品の製造法。

発明の詳細な説明

この発明は、部材の表面にそのマトリックスと異なる有用な性質を持たせた焼結部品を、経済的

に製造する方法に関するものである。

一般に粉末冶金用の原料粉にはアトマイズ粉、還元粉、電解粉、還元焼結粉などの球状もしくはこれに近い形状の粉末が用いられており、塗料などに原料として添加される筒状の金属粉は、粉末冶金では用いられない。これは、筒状粉は球状粉に比べて充填時の流動性および圧縮時の成形性が著しく劣るためである。

しかし筒状粉を粉末冶金用の原料粉に添加して混合すると、混合粉およびこれを成形した圧粉体の色調は、添加量が少量でも筒状粉の色調を強く帯びるという興味ある現象が認められる。

この現象について発明者らは、添加された筒状粉がマトリックスを形成する多くの球状の粉末の表面や隣り合う粒子の間に並び易く、その結果として視野の相当部分が筒状粉で占められる（換言すれば球状粉が筒状粉で覆われる）ためと考え、これを焼結機械部品の表面の改質に応用することを着想した。

その用途の二三を挙げると、例えば鉄系の原料粉に銅を筒状粉で添加した場合、理想的には表面が銅で被覆された、少なくとも表面が銅に富む焼結部品が得られる訳で、部品が軸受の場合は撓動特性の向上を、一般の場合は防錆性の向上を期待することができる。また、銅を筒状粉を添加したものと従来通り球状粉で添加したものでは、成分組成が同じでもそれぞれ色調が異なることを利用

3

4

して、外形では区別し難い部品の誤用や混入防止などに役立てることができる。

しかし、この様な手段で焼結部品の表面を効率よく且つ有効に改質するためには、圧縮を受ける粉体の挙動や、原料粉に添加する箔状粉の適切な大きさと配合量について理論的、および実験的解析を行ない、工業上有意な条件を求める必要がある。

そこで、この目的で行なつた解析の内容を以下に説明する。なお、前述のように焼結機械部品の表面に内部と異なる性質を与えるための成分を、本明細書では「第2相」と呼ぶ。また粉末冶金に通常使用されているアトマイズ粉その他の原料粉を「球状粉」と呼んで箔状粉と区別し、これらの粉末が部材のマトリックスを形成する場合には「マトリックス粒子」と呼ぶこととする。

さて金型に充填された粉末の、その集合としての粉体の挙動を考えると、粉体は常にエネルギー的に最も安定した状態、即ち粉体の体積が最小の状態である最稠密充填状態になろうとする性質を持つている。

ここで、解析を簡単にするため金型内の粉末を全て半径 r の球形と仮定すると、その最稠密充填状態の、2次元のモデルは第1図で表わされる。これは任意の球1をその中心で切断した断面で、球1の周りに6箇の球11〜16が密着した状態を示している。なお図中の3は、球（球状粉）の間の空隙である。

この状態から加圧成形が行なわれると、各球状粉は塑性変形して空隙3を狭めてゆく、かくして粉体の密度が上昇することになる。もし、全ての粉末が一様に変形すれば、各粉末は図中に点線で示すように、2次元的には正六角形に変形する。

次に、球状粉を主とする粉体中に箔状粉を添加した場合を考える。市販されている箔状粉はその粒径 $2a$ と厚さの比が一般に20〜50:1程度なので、この厚さは無視することにする。そして混合粉が形成するマトリックスの状態は、球状粉と箔状粉それぞれの大きさによつて、次の3つの場合に分けられる。

第一に、箔状粉が球状粉より著しく小さい場合即ち $2a \ll r$ の場合には、第1図に示したようなマトリックスは球状粉で構成され、箔状粉は球状粉間の空隙3に入ってしまう。従つて、 $2a \ll r$

の大きさの箔状粉で球状粉またはマトリックスを被覆するためには、箔状粉の過剰に添加する必要があり、被覆効果は後述する第三の場合に比べて小さいか、もしくは効率が劣ることになる。

第二は箔状粉が球状粉より比較的に大きい場合即ち $2a \geq r$ の場合で、この場合はマトリックス粒子の配列が大きい箔状粉の分布により乱されてしまい、最稠密充填状態にはなり得ない。従つて箔状粉と球状粉の大きさが $2a \geq r$ の関係にある場合は、本発明の対象外とする。

第三の、そして好ましいのは箔状粉が $2a \leq r$ の大きさで且つなるべく $2a \approx r$ の場合である。

この場合は、箔状粉は空隙3には寸法的に入れないので、球状粉の境界に介在することになる。そして、その大きさや面数が最適条件を満たした場合には、箔状粉は第2図に41、42、43…で模式的に示したようにマトリックス粒子の間に位置し、各マトリックス粒子はその周囲を箔状粉で完全に包圍された状態となる。

従つてこの状態から均等圧縮すると、第3図に模式的に示すように、箔状粉は六角形に変形したマトリックス粒子1'、1'1'、1'2'…相互の境界部に薄膜状で存在して、マトリックス粒子を被覆する。

さて、以上で球状粉が形成するマトリックスを箔状粉で被覆するためには $2a \leq r$ が必須の条件であることが説明したが、被覆の程度は箔状粉の添加量に因り、また被覆の目的が単なる色調変化場合には不完全でもよいが、防錆や潤滑特性などの場合には完全な被覆が求められる。そこで以下、量的な問題について考察を進める。

第2図の場合は、箇々の箔状粉がそれぞれ隣接する2箇の球状粉に共有された形になっているので、このマトリックスを球状粉と箔状粉の境界に沿つて分割したと仮定すると、その一方の表面に現われた特定の粒子が箔状粉を持つ、即ち箔状粉で被覆されている確率は1/2である。

従つてこの確率を1にすれば常に完全な被覆が期待できる筈であり、そのためには第4図に示すようにマトリックス粒子間それぞれに、箔状粉を少なくとも2層に介在させればよい。第5図は圧縮成形後の模式図で、マトリックス内部では2層の、最表面では1層の箔状粉が球状粉を被覆している状態を表わしている。

そこで、上述の条件が満足されるために必要な箔状粉の最少添加量を理論と実験に基づいて推定してみる。先ず比表面積 A_m の箔状粉に比表面積 A_f の箔状粉を重量比で \times だけ均一に添加し、混合粉の全重量を W とすると、混合粉中の箔状粉が箔状粉に接する面積 S_{fo} 、および箔状粉の表面積 S_m は次式で示される。

$$S_{fo} = A_f \cdot X \cdot W / 2$$

$$S_m = A_m \cdot (1 - X) \cdot W$$

ちなみに市販の原料用箔状粉は、その特性値として被覆力 A_f が示されている。この値は 1μ の箔状粉がほぼ 1 層で、互いに接するように並んだ場合に占める面積を示し、比表面積との間に次の関係がある。(ここに $K_1 = 0.85$ である。)

$$K_1 \cdot A_f = A_m / 2$$

そこで A_f の代りに A_m を用いると、 S_{fo} を

$$S_{fo} = K_1 \cdot A_f \cdot X \cdot W$$

で表わすことができる。

また第 4 図で任意の箔状粉、例えば 1 の部分に着目すると、これは多数の箔状粉が連続して 1 層の多面体を形成し、この多面体が箔状粉 1 に外接した状態と見ることが出来る。そこで箔状粒子の表面積に対する外接多面体の表面積の比を K_2 、また同粉末とも広い粒度分布を持ち、前記の理想状態では被覆し得ないので、被覆効率 K_3 を導入すると、箔状粉が被覆するマトリックス粉の表積 S_f は次式で示される。即ち

$$S_f = S_{fo} \cdot K_3 / K_2$$

$$A_f \cdot X \cdot W \cdot K_0$$

ここに $K_0 = K_1 \cdot K_3 / K_2$ である

箔状粉が巨視的に完全に箔状粉を被覆するために必要な箔状粉の下限値を X_0 とすれば、 X_0 において $S_f = S_m$ となるので、

$$X_0 = A_m / (A_m + K_0 \cdot A_f) \quad \cdots \cdots \textcircled{1}$$

$$K_0 = A_m (1 - X_0) / A_f \cdot X_0 \quad \cdots \cdots \textcircled{2}$$

となる。なおこの定数 K_0 の意味を説明すると、前の説明から分るように K_1 、 K_2 とともに近い定数なので、従って $K_0 \approx K_3$ となり、その逆数 $1/K_0$ は、添加量 X_0 の箔状粉で個々の箔状粉を被覆した場合における、箔状粉の平均被覆層数となる。またこれに箔状粉の厚さ t を乗じると、表面の被覆層の厚さの平均値を求めることができる。

次に、マトリックスの成分を鉄、第 2 相の成分を銅とした場合について、本発明の内容を具体的に

に説明する。

実施例

先ず、実験用に準備した各種粉末の諸特性値を第 1 表に示す。なお箔状銅粉の被覆力は K_0 値であり、鉄粉の比表面積値は粒形状を球と仮定し、 325 メッシュ以下の粒径を 0.039 mm として節分値から算出した値である。

次に前記の鉄粉に箔状銅粉を 5% 添加して圧粉密度 8.70 g/cm^3 、大きさが $5 \times 10 \times 20 \text{ mm}$ の立方体の圧粉体を成形し、分解アンモニア雰囲気中 900°C で 1 時間焼結した。これを試料 1 とする。同様にして、箔状銅粉を 15% 添加した。試料 2、30% 添加した試料 3 と、比較のために銅を球状粉でそれぞれ 5、15、30% 添加した試料 4、5、6 を作製した。

第 8 図のグラフは、各試料の表面の顕微鏡写真から銅による被覆部の面積比 (その数値は第 2 表に示す) を求め、それと銅粉の添加量との関係を表わしたもので、図中白丸の曲線 7 は第 2 相が箔状銅粉の試料 1 ~ 試料 3、黒丸の曲線 8 は箔状銅粉の試料 4 ~ 試料 6 のデータに基づくものである。このグラフを一見すれば、第 2 相の原料粉が球状の場合と箔状の場合とでは、添加量が同じでも、被覆効率に著しい差のあることが分る。即ち、表面積の 20% を被覆するのに箔状銅粉の場合は添加量 $X = 20\%$ を要するのに対して、箔状粉の場合は約 3% で間に合うことを示している。

また箔状銅粉を用いた試料 1 ~ 3 については、それぞれの混合粉中における箔状粉部分の表面積 $(A_f \cdot X)$ および箔状粉部分の表面積 $(A_m \cdot (1 - X))$ を第 1 表の数値から算出し、両者の比 $(A_f/X/A_m \cdot (1 - X))$ と併せて第 2 表に示した。

さて、第 8 図の曲線 7 上で縦座標 1.0 に対応する横座標をみると、その最小値は 17% であり、即ち、巨視的に表面の全域を被覆できる銅の最少添加量 X_0 が 0.17 (17%) であることを意味している。また、式 $\textcircled{1}$ から $X_0 = 0.17$ の場合の K_0 は $1/3$ と算出されるが、これは統計的には箔状粉の表面に、平均して 3 層の箔状粉が重なり合っていることを意味する。

また、第 5 図に示すように箔状粉が 1 層の箔状粉で包圍される理想的な条件 ($K_0 = 1$) では、最少添加量 X_0 は式 $\textcircled{1}$ から 5.7% と算出される。

なおK0およびX0は、使用するマトリックス粉および第2相用原料粉のそれぞれの組み合わせに応じて、実験的に求める必要がある。しかし、マトリックスおよび第2相をそれぞれ使用頻度の高い鉄系および銅系に限定すれば、原料粉は生産性などの点から自ずから制約され、式①および②中の原料粉末の特性値： $Af \approx 1500 \text{ cm}^2/\text{g}$ 、 $Am \approx 100 \text{ cm}^2/\text{g}$ 、および $K0 \approx 1/3$ は共通の値としてよく、これから算出した $X0 \approx 17\%$ を一定値として適用しても、実用上支障を生ずることは殆どない。

第2表の最下段に示した $[X/X0]$ は、例えば試料2の場合は箔状銅粉の添加量 $X = 0.15$ を $X0 = 0.17$ で除して得られるもので、この値はその上の欄の、銅による被覆面積比(実測値)と近似し、従って次の式③から、所望の被覆面積比(被覆率)を得るのに必要な銅粉添加量 X を推定できる点に興味がある。

$X/X0 \approx$ (銅による被覆面積比) ……③

例えば所望の被覆面積比が0.8の場合、第8図の曲線7からは $X \approx 13\%$ と読み取れるが、これと式③から算出される $X \approx 13.6\%$ とは、原料粉の成り立ちおよび実験誤差を考慮すれば殆ど同一であり、いずれを用いても実用上の問題はない。

箔状粉の添加量は、添加の目的もしくは部品の用途に応じて、以下に例示するように適切に決められる。

先ずマトリックスが鉄、第2相が銅の場合は、部材表面の約6%が銅で被覆されれば、色調等で類似品と判別することができる。従って単に類似品との識別を目的とする場合は、式③で被覆面積比を6%として得られる $X = 1\%$ が銅箔添加量の下限値となり、一方、完全に被覆するのは無駄であるから、17%をその上限とする。

次に防錆・耐蝕が目的の場合であるが、軽度の防錆でよい場合には必ずしも第2相で完全に被覆する必要はなく、約80%の被覆率(このときの $X = 10\%$)でも防錆性は顕著に向上し、普通の環境では殆ど支障ない程度にまで達する。しかしより高度の耐蝕性が必要な場合は、 $X/X0 = 1$ では見掛けは完全に被覆されていても、微視的に完全な被覆は期待できない。この際は $X/X0$ を2($X = 34\%$)または3($X = 51\%$)程度にまで状況に応じて添加量を増加する必要がある。

従って銅または銅系合金を第2相とし、防錆・耐蝕を目的とする鉄系焼結材では、添加する箔状粉の下限値を10%、上限を50%とする。

次に部品の用途が油圧軸受の場合は、一般には価格面で有利な鉄系の焼結合金が多く用いられているが、軸受性能とくに馴染み性の点では、銅系の方が優れていることは言うまでもない。そこで鉄系のマトリックスに銅箔を添加して軸受特性が明瞭に向上する限界添加量を求めたところ、摺動条件が PV 値 $= 300 (\text{kg} \cdot \text{m}/\text{cm}^2 \cdot \text{min})$ と低い場合は $X/X0 = 0.3 (X = 5\%)$ であり、また PV 値が1200と高い場合には $X/X0 = 0.5 (X = 8.5\%)$ であった。また PV 値 $= 300$ の条件では $X/X0 \approx 1$ 、 PV 値 $= 1200$ の条件では $X/X0 = 3 (X = 51\%)$ 以上添加しても摺動特性のそれ以上の向上は認められず、却って軸度が低下する傾向を示したため、これらを総合して鉄系軸受における銅箔添加量の下限を5%、上限を50%とする。

以上はマトリックスの成分を鉄系、第2相の成分を銅系とした場合について説明したが、両者の組み合わせはこれに限らず、用途に応じて適宜に選択することができる。また、本明細書における「銅系」の用語は銅単味および銅-鉛、銅-亜鉛その他の銅系合金全般を指しているが、本発明が合金組成でなしに物理現象に基づくところから、これは斯かるまでもないことである。

本発明を適用する際の留意点を以下に述べる。

その第1は、一般にはマトリックスより第2相の方が低融点の場合が多いので、せつかく表面を被覆した第2相が熔融拡散してしまわないような焼結条件を選ぶべきである。

第2にマトリックス粉の比表面積は、実施例を示したように、粒度分布から算出した値を用いることが好ましい。これを氣體吸着法で求めると、ポーラスな還元粉の場合には内部の凹凸も加算され、実際の数倍の値が出てしまう。

第3に、焼結に際して蒸発飛散しやすい元素が箔状粉に含まれる場合には、飛散防止策を行なう必要がある。例えば箔状粉として銅-亜鉛合金を用いる場合は、圧粉体をアルミナと銅-亜鉛合金粉との混合粉中で焼結することにより、表面層の脱亜鉛を防ぐことができる。

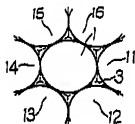
第 1 表

特性項目		粉末の種類		
		鉄粉	箔状銅粉	溶解銅粉
粒度分布 %	+100 メッシュ	1.0	—	—
	+145 //	27.3	—	10.2
	+200 //	31.7	1.5	30.2
	+250 //	15.0	8.0	18.0
	+325 //	12.2	14.8	17.8
	-325 //	12.8	75.7	23.8
比表面積 A_m (cm ² /g)		104	—	—
被覆力 A_f (cm ² /g)		—	1500	—

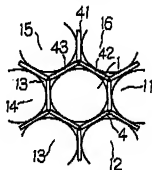
第 2 表

特性項目		試料名		
		1	2	3
配合組成	鉄粉%	95	85	70
	銅粉%	5	15	30
$A_m \cdot (1-X)$ cm ² /g		98.8	88.4	72.8
$A_f \cdot X$ cm ² /g		75	225	450
$A_f \cdot X / A_m \cdot (1-X)$		0.76	2.55	6.18

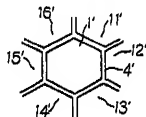
第 1 図



第 2 図



第 3 図



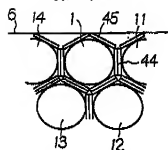
特性項目	試料名		
	1	2	3
銅による被覆部の面積比 X/X_0	0.4	0.9	1.0
	0.29	0.88	1.76

以上に詳述したように、本発明によれば焼結部品の表面を従来法より著しく少ない添加量の第 2 相成分で効率的に被覆することができ、その応用として耐錆性や攪動特性の経済的な改善、類似品との色調差による識別その他、その実用上の価値は大きいと評価される。

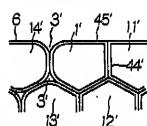
図面の簡単な説明

第 1 図は球状粉の最稠密充填状態を、第 2 図は第 1 図で箔状粉が添加された場合の配列状態を、第 3 図は第 2 図の粉体を圧縮した状態を、第 4 図は箔状粉の好ましい分布状態を、第 5 図は第 4 図の粉体を圧縮した状態をそれぞれ示した 2 次元の模式図、第 6 図は銅粉の添加量とマトリックスの銅による被覆面積比の関係を示すグラフである。

第4図



第5図



第6図

